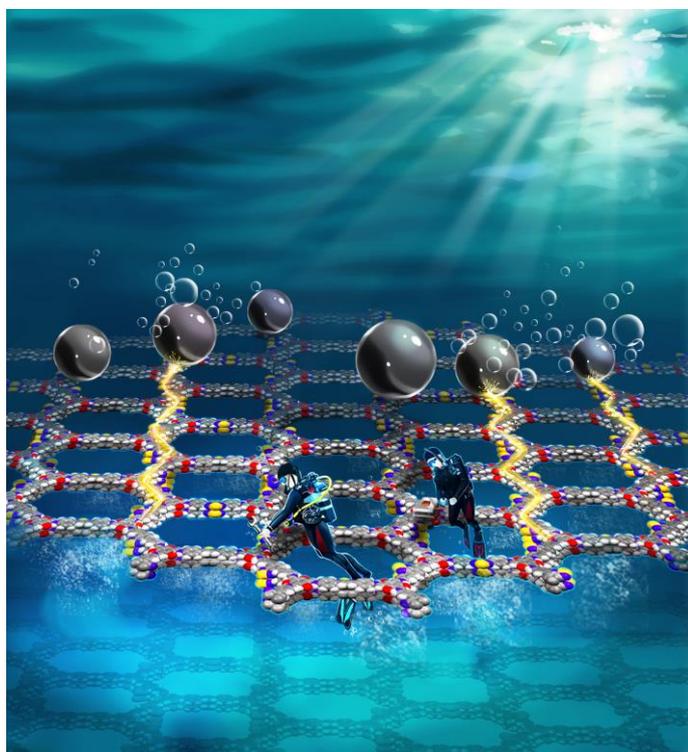


平面状に広がる有機高分子が 水から水素を生み出す優れた光触媒になることを解明 —どんな構造が最も効率の良い光触媒になり得るか—

概要

京都大学大学院工学研究科および化学研究所の Samrat Ghosh 博士（日本学術振興会特別研究員）、中田明伸 同助教（現・中央大学助教）、鈴木肇 同助教、鈴木克明 同助教、川口貴大 同大学院生（修士課程 2 年）、阿部竜 同教授、梶弘典 同教授、関修平 同教授らのグループは、独国ドレスデン工科大学の Maximilian A. Springer 博士、Igor Baburin 博士、Agnieszka Kuc 博士、Thomas Heine 教授らと共同で、2次元シート状に広がった骨格を持つ有機高分子が、光エネルギーを効率的に捕集し、正負の電荷をつくりだしつつ水分子の分解を引き起こして、最終的に水素を発生する光触媒作用を示す有用な材料となることを見出しました。特に、シート状の構造が何枚も折り重なって形成する結晶構造を、シートを構成する分子それぞれが織りなす化学結合の角度を少しずつ変化させながら最適化し、水の分解のためにどの構造が最も重要な役割を果たしているのかについて明らかにしました。本研究は、光エネルギーによる水分解を介した効率的なエネルギー変換材料として、共役高分子材料、いわばプラスチックが重要な材料となることを示しています。

本研究成果は、2020 年 5 月 27 日に国際学術誌「Journal of the American Chemical Society」に公開されました。（オンライン公開：4 月 30 日）



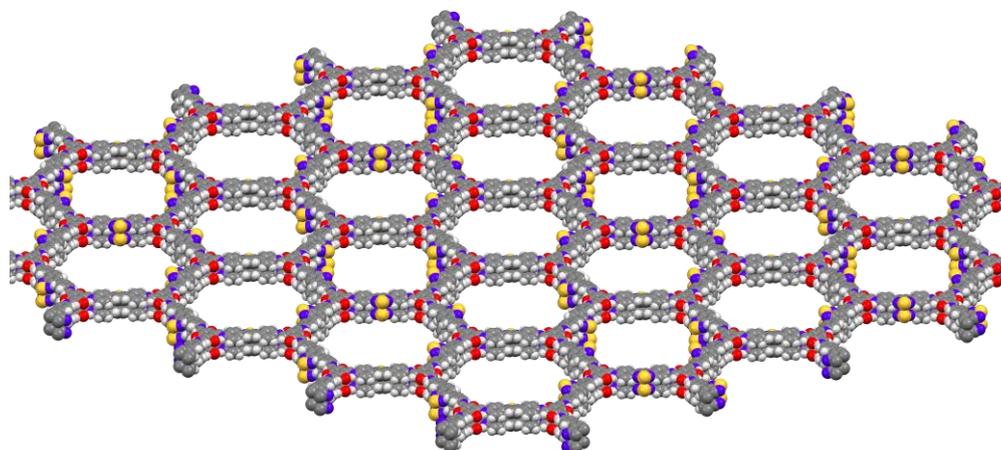
可視光によって 2 次元高分子上に生成された電子が、白金粒子まで移動して水素を発生するイメージ図

1. 背景

太陽からの可視光エネルギーを効率よく電気エネルギー・化学エネルギーに変換する試みは、将来の再生可能エネルギーによる社会に向けて、各国で盛んに研究が進められています。太陽電池・光触媒など、その例は枚挙に暇がありませんが、直接的な電気エネルギーの変換においては現在いたるところに設置されているシリコン太陽電池が、また化学エネルギー変換においては言うまでもなく植物による光合成が、それぞれ主流であり続けています。酸化チタンにおける本多・藤嶋効果に端を発する光触媒作用に関する研究は、広い意味で光からのエネルギー変換に関する大きな発見でした。しかし、「水を分解して水素を発生する」というシンプルな試みにおいて、いまだ「これ」という決定的な材料の発見には至っていません。水の分解は、化学的にはかなり厳しい酸化・還元反応であるため、一般的には「燃え」「腐る」という性質に注目されがちな有機物を、この反応を支える基盤材料に用いることはナンセンスと考えられてきました。

2. 研究手法・成果

近年、従来の高分子・プラスチックの考え方を大きく変える、共有結合性有機分子骨格（Covalent Organic Frameworks : COFs）と呼ばれる材料群が、日本・米国の研究者をはじめとして数多く報告されています。特に、2次元状に発達した骨格を持つ高分子群は、規則正しく重なり合うことにより、熱にも化学的にも非常に安定な構造を有しつつ、その骨格の化学構造によるさまざまな電子的・光学的な特性を示すことから、新しい有機固体材料として注目されてきました。電子が広く分子の平面上に広がった COF は、中でもさまざまな波長の光を吸収し、同時にその骨格や、重なり構造の間でよく電気を流すことから、現在実用化が進められつつある有機電界効果トランジスタ（OFET）や有機電界発光（OLED）の材料にもなり得ると考えられています。



今回新たに設計・合成した共有結合性有機分子骨格（Covalent Organic Frameworks : COFs）

光エネルギーを有効に利用し、効果的に化学エネルギーへと変換していくうえで、材料に求められる最も重要な特性の一つは、なるべく大きな化学反応のための界面を有することです。COFs は、あたかも網（ネット）のような構造が規則正しく重なり合うことで、その網の目の部分がつながりあって、固体の中に数多くの自由な空間をつくりだすことができる多孔質材料です。このような構造は、光エネルギーをもとにした水の分解反応のための空間として非常に適しており、本研究グループはその光触媒としての機能の最適化を目指して研究

を進めてきました。

光が COF に吸収されてから、最終的に水素が発生するまでの反応過程は多岐にわたります。本研究では、「どれだけ効率的に光を吸収できるか?」「吸収したエネルギーが効率的に反応点に移動できるか?」「反応点の空間はどれだけあるか?」「空間をつなげるために、どれだけ規則的に重なっているか?」「エネルギーはどれだけ効率的に正負の電荷に分かれるか?」「電荷はどのくらい速く動けるか?」といった因子を詳細に検討しました。その結果、最終的な水素発生効率の向上につながる因子のほとんどが、骨格を構成しているたった一つのユニットの角度（分子のつながり方の角度）に依存することを突き止めました。

これらを明らかにしたうえで、最終的に作り出した COF は、可視光のほぼ全域を効率的に吸収しつつ、従来の有機骨格を用いた多孔質材料の中でも、トップクラスに高い光による水分解反応・水素発生効率を示すことを見出しました。

3. 波及効果、今後の予定

効率的な光エネルギー変換は、我々にとってとても重要な科学的課題の一つです。今回の最も重要な研究成果は、単に変換効率の高い光触媒系を見出したというだけでなく、分子の構造のどこを変調すれば何が変わるのか、といった分子工学的（Molecular Engineering）なアプローチをとることで、将来にわたる材料を生み出していくための“設計図”が得られたことであるととらえています。将来の再生可能エネルギー産生のための重要な材料として、この研究で報告した“穴ぼこだらけだが、何にも溶けず、極めて化学的に安定なプラスチック”をさらに展開できればと考えています。

4. 研究プロジェクトについて

科学研究費補助金・外国人特別研究員研究奨励費（no. 26102011, 15K21721, 17H06439, 17H01231, 19F19044 and 18H03918）、及び独国 Deutsche Forschungsgemeinschaft for financial support (SPP 1928, HE 3543/31-1)

<研究者のコメント>

2次元の平面上の構造で、広がった共役電子系を持つ材料としては、だれもが真っ先に黒鉛・Graphene を思い浮かべます。その平面に沿った電子の海だけを取り出して考えれば、シリコンをはじめとするさまざまな他の電子材料に比べて、黒鉛・Graphite の電子の詰め込まれ方は破格に“濃い”とみることもできます。電子にまつわる性質のほとんどは、この詰め込まれ方の濃さに拠っています。有機・炭素を中心とした材料は、軽量性や柔軟性に優れる点に着目されがちですが、むしろこれを電子材料として用いることは、本来電子にまつわる性能の良い材料を求めていくうえで、当然の帰結ではないかと考えています。この研究のように、穴ぼこだらけの構造を用いても（Graphene をいくらくり抜いても）、依然として非常に電子的に性能の良い材料となり得ることは、有機材料のポテンシャルの高さを端的に表しているのではないのでしょうか。

<論文タイトルと著者>

タイトル：“Identification of Prime Factors to Maximize the Photocatalytic Hydrogen Evolution of Covalent Organic Frameworks”（光触媒作用による水素発生最適化のための共有結合性有機2次元分子骨格構造における最重要因子の同定）

著者：Samrat Ghosh^{1*}, Akinobu Nakada^{2,3}, Maximilian A. Springer^{4,5}, Takahiro Kawaguchi¹,

Katsuaki Suzuki⁷, Hironori Kaji⁷, Igor Baburin⁶, Agnieszka Kuc^{4,5}, Thomas Heine^{4,5,6}, Hajime Suzuki², Ryu Abe^{2*} and Shu Seki^{1*}

1 Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan.

2 Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan.

3 Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University, 1-13-27 Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551, Japan.

4 Wilhelm-Ostwald-Institute for Physical and Theoretical Chemistry, Linnestrasse 2, 04103 Leipzig, Germany.

5 Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institute for Resource Ecology, Department Reactive Transport, Permoserstrasse 15, 04138 Leipzig, Germany.

6 Faculty for Chemistry and Food Chemistry, Bergstrasse 66c, 01069 Dresden, Germany.

7 Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto, 611-0011, Japan.

掲 載 誌 : the Journal of American Chemical Society DOI : 10.1021/jacs.0c02633